

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-507086

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)8月3日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 G 18/08	N F S	8620-4 J	
18/42	N D W	8620-4 J	
C 0 9 D 175/06	P H Q	8620-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平6-500173	(71) 出願人	ゼネカ・レズインズ・ベスローテム・ベン ノットシャツプ
(86) (22) 出願日	平成5年(1993)5月24日		オランダ国、エヌエル-5140・エイ・シ イ、ワールウイク、ビー、オー、ボック ス、123、スルイスウエグ、12
(85) 翻訳文提出日	平成6年(1994)12月1日	(71) 出願人	ゼネカ・インコーポレイテッド
(86) 国際出願番号	P C T / E P 9 3 / 0 1 2 9 4		アメリカ合衆国、デラウエア・19897、ウ イルミントン、コンコード・バイク、1800
(87) 国際公開番号	W O 9 3 / 2 4 5 5 1	(72) 発明者	ベアース、デービッド、アラン
(87) 国際公開日	平成5年(1993)12月9日		イギリス国、チエシャー・シイエツチ1・ 5 デイビイ、チエスター、ハイクリフ・ア ベニユ、7
(31) 優先権主張番号	9 2 1 1 7 9 4 . 4	(74) 代理人	弁理士 八木田 茂 (外2名)
(32) 優先日	1992年6月4日		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BR, CA, JP, U S		

(54) 【発明の名称】 水性ポリウレタン分散体

(57) 【要約】

プレポリマーの連鎖延長によって製造されたポリウレタン及び場合により他の重合体(特にアクリル系重合体)を含有している水性ポリウレタン分散体であって、プレポリマーはダイマー酸を基材とするポリエステルポリオールと低分子量脂環式及び/又は芳香族ポリオール及び/又はポリ酸とを含有しており、そして、低分子量脂環式及び芳香族ポリオールはポリエステルポリオールの成分として導入されており、及び又は、プレポリマーの合成でそのまま使用されており、低分子量脂環式及び芳香族ポリ酸はプレポリマーの合成においてだけそのまま、又は実質的にプレポリマーの合成においてだけそのまま使用されている、水性ポリウレタン分散体。

請求の範囲

1. (A)末端イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーと
(B)活性水系凍結延長剤
との反応生成物からなるポリウレタン重合体を含有する水性ポリウレタン重合体分散体であって、上記ポリウレタンプレポリマーは
 - (i)少なくとも1種の有機ポリイソシアネート
 - (ii)ダイマー酸から誘導された重合単位を含有するポリエステルポリオール、の少なくとも1種及び
 - (iii)非イオン性及び/又はイオン性分散性基又は後にかかる分散性基に転化される基を提供するイソシアネート反応性化合物及び/又はジイソシアネート化合物の少なくとも1種
からなる反応剤から形成されたものであり、そして、
 - (iv)上記ポリウレタンプレポリマーは更に下記のもの：分子量が400以下の脂環式ポリオール、の少なくとも1種、分子量が400以下の脂環式ポリ酸の少なくとも1種、分子量が500以下の芳香族ポリオールの少なくとも1種及び分子量が500以下の芳香族ポリ酸の少なくとも1種；の1種又はそれ以上の重合単位を含有しているが、但し、かかる脂環式又は芳香族ポリオールは少なくとも1種のポリエステルポリオールの合成の際に反応剤として使用することにより及び/又はプレポリマーの合成の際にそのまま使用することにより導入されるものであり、また、脂環式ポリ酸又は芳香族ポリ酸は少なくとも1種のポリエステルポリオールの合成の際に反応剤として使用することによってのみ導入されるものであることを特徴とする水性ポリウレタン重合体分散体。
2. ポリウレタン重合体は水性ラタックスの形である、水性ポリウレタン重合体分散体。
3. ポリエステルポリオール中に導入されるダイマー酸は、ダイマー酸100g当り、 I_2 10g以下の炭素数に相当する高い水酸化度を有

いづれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

10. ポリエステルポリオールはダイマー酸と、分子量が400以下の脂環式ポリオール、分子量が500以下の芳香族ポリオール、分子量が400以下の脂環式ポリ酸及び分子量が500以下の芳香族ポリ酸の1種又はそれ以上とを含有しており、そして、分子量が400以下の脂環式ポリオールと分子量が500以下の芳香族ポリオールの一方又は両者もプレポリマーの合成においてそのまま使用される、請求の範囲1～9のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

11. ポリウレタンプレポリマー中のダイマー酸の割合は全体として10～50重量%である、請求の範囲1～10のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

12. ポリウレタンプレポリマー中の、分子量が400以下の脂環式ポリオール、分子量が500以下の芳香族ポリオール、分子量が400以下の脂環式ポリ酸及び分子量が500以下の芳香族ポリ酸の1種又はそれ以上から誘導される単位の割合は、全体として2～35重量%である、請求の範囲1～11のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

13. 分子量が400以下の脂環式ポリオールは、使用される場合、1,4-シクロヘキサジメタノールである、請求の範囲1～12のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

14. 脂環式ポリ酸は、使用される場合、1,4-シクロヘキサジカルボン酸である、請求の範囲1～13のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

15. ポリウレタンプレポリマー中の有機ポリイソシアネートから誘導される単位の割合は28～60重量%である、請求の範囲1～14のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

16. ポリウレタンプレポリマーを形成するために使用される反応剤中のイソシアネート基とイソシアネート反応性基との比率は

する、請求の範囲1又は2に記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

4. ポリエステルポリオールのヒドロキシル値は30～210mg KOH/gである、請求の範囲1～3のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

5. ポリエステルポリオール中のダイマー酸誘導単位の、重量%に基づく割合は25～75重量%である、請求の範囲1～4のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

6. ポリエステルポリオールは分子量が400以下の脂環式ポリオール、分子量が400以下の脂環式ポリ酸、分子量が500以下の芳香族ポリオール及び分子量が500以下の芳香族ポリ酸の1種又はそれ以上から誘導される単位を0～55重量%含有する、請求の範囲1～5のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

7. ポリウレタンプレポリマー中のポリエステルポリオール誘導単位の、重量に基づく割合は全体として25～75重量%である、請求の範囲1～6のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

8. ポリエステルポリオールはダイマー酸誘導と、分子量が400以下の脂環式ポリオール、分子量が500以下の芳香族ポリオール、分子量が400以下の脂環式ポリ酸及び分子量が500以下の芳香族ポリ酸の1種又はそれ以上とを含有しており、そして、プレポリマーの合成においては、そのまま使用される脂環式及び芳香族ポリオールは存在させない、請求の範囲1～7のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

9. ポリエステルポリオールはダイマー酸を含有しているが、分子量が400以下の脂環式ポリオール、分子量が500以下の芳香族ポリオール、分子量が400以下の脂環式ポリ酸及び分子量が500以下の芳香族ポリ酸を含有しておらず、分子量が400以下の脂環式ポリオールと分子量が500以下の芳香族ポリオールの一方又は両者がプレポリマーの合成においてそのまま使用される、請求の範囲1～8の

1.1:1～6:1である、請求の範囲1～15のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

17. 有機ポリイソシアネートは4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートである、請求の範囲1～16のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

18. 請求の範囲1に記載のポリウレタン重合体ではない他の重合体の少なくとも1種を含有する、請求の範囲1～17のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

19. 少なくとも1種の他の重合体は1種又はそれ以上のオレフィン性不飽和単量体の付加重合から誘導される付加重合体であるか又はかかる付加重合体を包含する、請求の範囲1～18のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

20. 付加重合体はアクリル重合体である、請求の範囲19に記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

21. 付加重合体は予め形成された前記ポリウレタン重合体の水性分散体の存在下、その場で形成させる、請求の範囲19又は20に記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

22. ポリウレタン重合体と付加重合体の比率は99:1～20:80である、請求の範囲1～21のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体。

23. I 末端イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーを

(i)少なくとも1種の有機ポリイソシアネート

(ii)少なくとも1種のダイマー酸から誘導された重合単位を含有するポリエステルポリオールの少なくとも1種及び

(iii)非イオン性及び/又はイオン性分散性基又は後にかかる分散性基に転化される基を提供するイソシアネート反応性化合物及び/又はジイソシアネート化合物の少なくとも1種
からなる反応剤から形成させること；この場合、

本発明は水性分散体、特に、ポリウレタンがダイマー酸(dimer acid)とある種の低分子脂肪酸エステル成分とからなる水性ポリウレタン分散体に関する。

水性被覆阻絶成物の基材として使用されるか又はかかる基材を提供する水性ポリウレタン分散体は種々の支持体上に塗膜を形成させるのに周知である。水性ポリウレタン分散体は、ポリウレタンが、その特定の組成に応じて良好な耐薬品性、耐水性、耐溶剤性、靱性、耐腐蝕性、支持体の接着性及び耐久性のごとき多岐の望ましい性質を有し得るため、例えば保護又は化粧塗料を提供するのに使用し得る。水性系へのポリウレタンの分散は外部表面活性剤を使用するか、又は、より有用な方法として、ポリウレタン重合体の構造中に通断に懸吊している(chain-pendant)イオン性及び/又は非イオン性基を含有させることにより行われている。後者の場合、かかる水性ポリウレタン分散体は(当業者に周知のごとく)イオン性及び/又は非イオン性分散性基(dispersing group)を担持している末端イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーを水性媒体中に分散させ、ついでこのプレポリマーと活性水素化合物含有連鎖延長剤とを水性媒体中に分散させながら反応させることにより特に有利に製造される；英商特許第1549458号及び第1549459号参照。

プレポリマーを形成させる際の反応剤として、プレポリマーの合成に使用される他の成分と共にポリカーボネートポリオールを使用することにより、特に有機ポリリンシアネートを常に包含させて使用することにより、特に、分散体から誘導される被覆の耐薬品性、耐水性、耐溶剤性及び防錆性の点から特に高性能の水性ポリウレタン組成物を形成させることができる。

(iv) 上記ポリウレタンプレポリマーは下記のもの：分子量が400以下の脂環式ポリオールは少なくとも1種、分子量が400以下の脂環式ポリ酸は少なくとも1種、分子量が500以下の芳香族ポリオールは少なくとも1種及び分子量が500以下の芳香族ポリ酸は少なくとも1種；の1種又はそれ以上の重合単位を更に含有しているが、但し、かかる脂環式又は芳香族ポリオールは少なくとも1種のポリエステルポリオールとの合成の際に反応剤として使用することにより及び/又はプレポリマーの合成の際にそのままで使用することにより導入されるものであり、また、脂環式ポリ酸又は芳香族ポリ酸は少なくとも1種のポリエステルポリオールとの合成の際の反応剤として使用することによってのみ導入されるものであること；

II 分散性基への転化を必要とする基がかかる分散性基に転化されている前記プレポリマーの水性分散体を形成すること；及び

III ポリウレタンプレポリマーを水性媒体中で活性水素連鎖延長剤を使用して連鎖延長させてポリウレタン重合体の水性分散体を形成させること；からなる水性ポリウレタン重合体分散体の製造方法。

24. 請求の範囲1~22のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体を含む水性組成物から得られた被覆。

25. 請求の範囲1~22のいずれかに記載の水性ポリウレタン
窒台体分散体を含有する水性組成物を使用して支持体を被覆する方
法。

26. 請求の範囲1~22のいずれかに記載の水性ポリウレタン重合体分散体を含有する水性組成物から得られた被覆を有する被覆支持体。

レタン分散体を得ることが知られている。しかしながら、ポリカーボネートポリオールは非常に高価な材料である。更に、本発明者の経験から、得られるその供給は必ずしも保証されていない。従って、本発明者はポリカーボネートポリオールを基料とするポリウレタン水性分散体に代わる高性能製品を検討した。

本発明者は、今般、極めて高い性能を有する新規な水性ポリウレタン分散体であつて、その良好な性質がポリウレタン中のポリカーボネートポリオールに由来するものではない水性ポリウレタン分散体を開発した。

本発明によれば、

(A)末端イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーと

(B) 活性水素連鎖延長劑

との反応生成物からなるポリウレタン重合体を含有する水性ポリウレタン重合体分散体であって、上記ポリウレタンプレポリマーは

(i) 少なくとも 1 種の有機ポリイソシアネート

(ii) ダイマー酸から誘導された重合単位を含有するポリエステルポリオール少なくとも1種及び

(iii)非イオン性及び/又はイオン性分散性基又は後にかかる分散性基に転化される基を提供するイソシアネート反応性化合物及び/又はジオシアネート化合物の少なくとも1種

からなる反応剤から形成されたものであり、そして、

(iv)上記ポリウレタンプレポリマーは要に下記のもの：分子量が400以下の脂環式ポリオール少なくとも1種、分子量が400以下の脂環式ポリ酸(polyacid)少なくとも1種、分子量が500以下の芳香族ポリオール少なくとも1種及び分子量が500以下の芳香族ポリ酸の少なくとも1種；の1種又はそれ以上の重合単位を含有していても、但し、かかる脂環式又は芳香族ポリオールは少なくとも1種のポリエステルポリオールとの合成の際に反応剤として使用するこ

とにより及び/又はプレポリマーの合成の際にそのままで(as such) (即ち、別個の成分して) 使用することにより導入されるものであり、また、脂環式ポリ酸又は芳香族ポリ酸は少なくとも1種のポリエステルポリオールとの合成の際に反応剤として使用することによって導入されるものであることを特徴とする水性ポリウレタン重合分散体が提供される。

本発明によれば、更に、

I 末端イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーを

(i) 少なくとも1種の有機ポリイソシアネート

(ii) 少なくとも一部はダイマー-種から誘導された重合単位を含有するポリエステルポリオールを少なくとも1種及び

(iii) 非イオン性及び/又はイオン性分散性基又は後にかかる分散性基に転化される基を提供するイソシアネート反応性化合物及び/又はジイソシアネート化合物の少なくとも1種

からなる反応剤から形成させること；この場合、

(iv) 上記ポリウレタンプレポリマーは下記のもの：分子量が400以下の脂環式ポリオールは少なくとも1種、分子量が400以下の脂環式ポリ酸は少なくとも1種、分子量が500以下の芳香族ポリオールは少なくとも1種及び分子量が500以下の芳香族ポリ酸は少なくとも1種；の1種又はそれ以上の重合単位を更に含有しているが、但し、かかる脂環式又は芳香族ポリオールは少なくとも1種のポリエステルポリオールの合成の際に反応剤として使用することにより及び/又はプレポリマーの合成の際にそのまま（即ち、別個の成分として）使用することにより導入されるものであり、また、脂環式ポリ酸又は芳香族ポリ酸は少なくとも1種のポリエステルポリオールの合成の際の反応剤として使用することによってのみ導入されるものであること；

II 分散性基への転化を必要とする基がかかる分散性基に転化さ

れている前記プレポリマーの水性分散体を形成すること；及び

III ポリウレタンプレポリマーを水性媒体中で活性酸素連鎖延長剤を使用して連鎖延長させてポリウレタン重合体の水性分散体を形成させること；からなる水性ポリウレタン重合体分散体の製造方法が提供される。

本発明によれば、更に、前記の水性ポリウレタン重合体分散体を含有する水性組成物から得られか又は誘導された被覆が提供される。

本発明によれば、更に、前記の水性ポリウレタン重合体分散体を含有する水性組成物を使用する支持体の被覆方法が提供される。

本発明によれば、更に、前記の水性ポリウレタン重合体分散体を含有する水性組成物から得られるか又は誘導される被覆を有する被覆支持体が提供される。

本発明の水性ポリウレタン分散体は勿論前記した方法で調製したポリウレタン重合体を2種以上含有し得る。

本発明の目的のためには、“水性分散体”は水が主成分（分散媒体の少なくとも50重量%、通常、少なくとも80重量%）である液状分散媒体中のポリウレタン重合体の分散体を意味する。少量の有機液体の場合により存在させ得る。分散体は典型的にはコロイド状に分散したポリウレタン粒子を含有しているであろう；即ち、分散体は水性ラテックスの形を有しているであろう。

前記したとき水性ポリウレタン重合体分散体、即ち、その合成に使用されるプレポリマーを重合ダイマー酸単位を含有するポリエステルポリオール及び低分子量脂環式及び/又は芳香族ポリオール及び/又はジ酸（二酸）（diacid）（前記で定義）の重合単位も含有するプレポリマーから前記したとき方法で誘導した水性ポリウレタン重合体分散体は、予期しなかったことに、良好な性質、特に、優れた耐薬品性、耐水性、耐溶剤性及び防錆性の極めて有利な組合せを有しており従って高性能製品と考えられ得ることが認められた。

を包含すると考えられる機構により進行すると当業者には考えられている（しかしながら、この機構に拘束されるものではない）。ダイマー酸物質は、通常26〜44個の炭素原子を含有する異性体の混合物から通常構成されるであろう。特に、その例としては、それぞれ、C-36及びC-44ダイマー酸（又はエステル）を与えるC-18及びC-22不飽和モノカルボン酸（又はエステル）から誘導されたダイマー酸が挙げられる。リノール酸及びリノレン酸のごとき酸を包含するC-18不飽和酸（C-36ダイマー酸を生ずる）から誘導されるダイマー酸が特によく知られている。例えば、 $\Delta^9,11$ 及び $\Delta^9,12$ リノール酸を二重重合させることにより線状、非環式及び芳香族構造の1種又はそれ以上から選ばれた構造を有する異性体混合物を得ることができる。ダイマー酸製品は、通常、ある割合のトリマー酸（trimer acid）（例えば、C-18の原料を使用した場合、C-54酸）、恐らくは、より高級なオリゴマー及び少量のモノマー酸（monomer acid）も含有し得る。

本発明において好ましいダイマー酸は高純度（重合体グレード）物質である。かかるダイマー酸は低濃度の一塩基性中間体と他の一官能性中間体及び低濃度のトリマー酸の両者を含有している。低濃度の一官能性中間体は後の工程での高分子量重合体の生成を促進する。低濃度のトリマー酸成分は後の工程で粘度の増大とゲル化の危険性（架橋）を招来し得る分岐（branching）を最小限にする。好ましいダイマー酸は3重量%以下のトリマー酸又はより高級なオリゴマーを含有するダイマー酸である。通常、当初に形成されたダイマー酸（又はエステル）製品は飽和されておらず、この不飽和性は架橋又は劣化のための部位を提供することにより、恐らくダイマー酸の酸化安定性に有害な影響を与え、その結果、得られる被覆の物理的性質が時間と共に変化する。従って、水素化することにより実質的な割合の未反応二重結合を除去したダイマー酸製品を使用するこ

本発明で使用されるポリエステルポリオールは平均で、1分子当たり1.5〜3個のヒドロキシル基、好ましくは、1分子当たり1.8〜2.3個のヒドロキシル基、特に、1分子当たり1.9〜2.1個（即ち、1分子当たり約2個）のヒドロキシル基を含有していることが好ましい。ヒドロキシル基は通常、末端の位置（即ち、重合体分子鎖の端部）に存在するが、末端でない位置に存在することも同様に可能である。ポリエステル構造体は直鎖状であるか又は分岐鎖状であり得る。周知のごとく、カルボニルオキシ結合（即ち、式-C(=O)-O-）のエステル基を含有するポリエステルは“酸成分”と“ヒドロキシル成分”とを重合させることにより製造される；ここで“酸成分”は実質的に少なくとも1種の多官能性カルボン酸（大部分又は全てがジカルボン酸）又はそのエステル形成性誘導体、例えば酸ハライド、無水物又はエステル（後者の場合には重合はエステル交換により生じる）に基づく反応剤からなる成分を意味し、“ヒドロキシル成分”は実質的に少なくとも1種のポリオール（通常、少なくとも1種のジオールを含有する）に基づく反応剤からなる成分を意味する。（しかしながら、所望ならば、“ヒドロキシル成分”の一部として少量の適当なアミノ官能性反応剤を包含させることにより、ポリエステルに少量のカルボニルアミド結合基-C(=O)-NH-を含有させ得ることを理解すべきである；しかしながら、これは一般的ではない）。

本発明で使用されるポリエステルポリオールは少なくとも1種のダイマー酸からなる酸成分を有する。

ダイマー酸（及びそのエステル）は周知の、商業的に入手される種類の（通常、不飽和の）ジカルボン酸（又はエステル）である。これらのダイマー酸は、通常、炭素数が通常18〜22の不飽和長鎖脂肪族モノカルボン酸又はそのエステル（例えばアルキルエステル）を二重重合させる（dimerise）ことにより製造される。二重重合はダイールス・アルダー、フリーラジカル及びカルボニウムイオン機構

とが（必ずしも必要ではないが）好ましい。従って、本発明において好ましいダイマー酸は低水素の不飽和度を与える高い水素化度を有する。炭素数はダイマー酸成分100gについて、 I_2 10g以下であることが好ましい。種々の異なる純度の高純度ダイマー酸を商業的な供給源から入手し得る；例えば、PRIPOL 1009はUnichema Internationalから入手されるC-36型のダイマー酸である（PRIPOLはUnichemaの登録商標である）。

以下においては、“ダイマー酸”という用語は、（特に説明がない場合）便宜のため、ジ酸それ自体又はそのエステル形成性誘導体（例えば低級アルキルエステル）の両者を表すのに使用されかつトリマー及びモノマー（存在する場合）を包含する。

ポリエステルポリオールの合成においては、そのために使用される酸成分はダイマー酸だけからなり得る；即ち、ダイマー酸はジ酸だけであり得る。別法として、ダイマー酸はポリエステル構造体中に導入するのに適当なジ酸又はより高い官能度を有する酸の任意のものとの組合せで使用し得る。この目的に適当な酸としてはC-4〜C-20脂肪族、脂環式及び芳香族ジカルボン酸（又はより高い官能度を有する酸）又はそのエステル形成性誘導体（例えば、無水物又は低級アルキルエステル）が挙げられる。特定の例としてはアジピン酸、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸及びテトラヒドロフタル酸が挙げられる。無水物としてはコハク酸、マレイン酸及びフタル酸無水物が挙げられる。

分子量が400以下の脂環式ジカルボン酸及び分子量が500以下の芳香族ジ酸が、上記したごとく、酸成分としてのダイマー酸と併用し得るポリ酸の例として挙げられ、そして、勿論、低分子量の脂環式及び/又は芳香族ポリ酸が実際にポリウレタン構造体中に導入され

る場合には、これらは（前記したごとく）必ずこの方法においてだけ、又は、実質的にこの方法においてだけ導入されること（即ち、ポリエステルポリオール合成における反応剤としてだけ、又は、実質的にポリエステルポリオール合成における反応剤としてだけ、使用されることにより）導入されることに注意すべきである。これは、本発明者の経験によれば、かかる脂環式及び/又は芳香族ポリ酸をプレポリマーの合成の際にこれらをそのまま（即ち、別個の成分として）導入した場合には、許容し得ない起泡を生ずることに基づくものである。しかしながら、これらのポリ酸は極めて小量度までは（例えば、プレポリマー反応剤の重量に基づいて、全体で、1又は2重量%までは）問題を生ずることなしに使用し得る；従って、“実質的に——だけ”（“substantially only”）という用語の使用。使用し得る他の（非脂環式又は非芳香族）ポリ酸としては、特に、アジピン酸が挙げられる。

ポリエステルポリオール合成において使用されるヒドロキシル成分反応剤については、これらはポリウレタン構造体中に導入するのに適当な任意のジオール（グリコール）の1種又はそれ以上であることができ、脂肪族、脂環式、アリアル又はアラルキルグリコールであり得る；少量のより高い官能価を有するアルコール（例えば、3又は4官能性アルコール）も所望に応じて使用し得る。これらの反応剤の例としては、1,6-ヘキサジオール、エチレン又はプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチルペンタンジオール、1,2-, 1,3-及び1,4-シクロヘキサジオール及び対応するシクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールが挙げられる。アルコキシ化ビスフェノール A製品（本明細書ではこれらはアラルキルグリコールという用語中に包含される）、例えば、エト

キシル化又はプロポキシ化ビスフェノール A（通常、分子量が500以下）も使用し得る。

分子量が400以下の脂環式ポリオール及び分子量が500以下の芳香族ポリオール（注：前記したアルコキシ化ビスフェノール Aのごときアラルキルグリコールは芳香族ポリオールの例であるものとする）がポリエステルポリオール合成において使用されるヒドロキシル成分の少なくとも一部として使用し得るポリオールの例として前記で挙げられており、そして、勿論、低分子量の脂環式及び/又は芳香族ポリオールが実際にポリウレタン構造体中に導入される場合には、これらは（前記したごとく）この方法により（即ち、ポリエステルポリオール合成における反応剤として使用されることにより）及び/又はポリウレタンプレポリマーの合成においてそのまま（即ち、別個の成分として）使用されることにより導入されることにも注意すべきである。ポリエステルポリオール合成に使用し得る他のポリオールとしては、特に、ネオペンチルグリコール及びトリメチルペンタンジオールが挙げられる。

酸成分反応剤とヒドロキシル成分反応剤との相対的な割合は、前記したごとく、末端ヒドロキシル基を含有するポリエステルポリオールが得られるような割合である。従って、適当な化学量論的に過剰のヒドロキシル成分が使用されるであろう。一般的に言えば、これらの反応剤は、通常、ヒドロキシル成分のヒドロキシル基と酸成分のカルボキシル基の比率が約1.05:1〜約1.5:1（より一般的には1.3:1〜1.1:1）になるような割合で使用される。

通常、ポリエステルポリオールのヒドロキシル価は30〜210（より一般的には、40〜150）mg KOH/gであり、その酸価は0〜20（より一般的には、0.05〜2）mg KOH/gであろう。ポリエステルポリオールの数平均分子量は、通常、500〜5000、より一般的には、700〜3000であろう。

ポリエステルポリオール中のダイマー酸誘導単位の、重量%に基づく割合は25〜75重量%（しばしば、30〜70重量%）であろう。ポリエステルポリオール中の前記低分子脂環式ポリオール及び脂環式ポリ酸の1種又はそれ以上から誘導される単位の重量%に基づく割合は、通常、0〜55重量%であり、他のポリ酸及び/又はポリオール成分の割合は、通常、0〜75重量%であろう。

ポリウレタンプレポリマー中のポリエステルポリオール誘導単位の重量に基づく割合は、全体として、通常、少なくとも25重量%であり、より一般的には、25〜75重量%（より一般的には30〜55重量%）であろう。

本発明においては、ダイマー酸を基剤とするポリエステルポリオールと低分子重ポリオール/ポリ酸成分との関係に関連して下記のごとき態様が存在し得ることは理解されるであろう。

これらの態様の内の最も好ましい態様においては、ポリエステルポリオールはダイマー酸と脂環式及び/又は芳香族低分子重ポリオール及び/又はポリ酸の両者を含有しており、プレポリマーの合成においてそのまま使用される低分子重脂環式及び/又は芳香族ポリオールは存在しない。ポリエステルポリオール中のダイマー酸の割合は、通常、25〜75重量%であり、低分子重脂環式及び/又は芳香族ポリオール及び/又はポリ酸の割合は、通常、15〜65重量%であり、他のポリ酸及び/又はポリオール成分の割合は、通常、0〜55重量%であろう。ポリエステルポリオールは、通常、全体として、25〜75重量%の割合でプレポリマー中に導入される。

別の態様においては、ポリエステルポリオールはダイマー酸を含有しているが、低分子重（<400）脂環式及び/又は低分子重（<500）芳香族ポリオール及び/又はポリ酸を含有しておらず、低分子重脂環式及び/又は芳香族ポリオール成分はプレポリマーの合成でそのまま（即ち、別個の成分として）使用される。ポリエステル中のダ

イマー酸の割合は、通常、少なくとも25重量%であり、一般的には、25〜80重量%であり、他の（非脂環式又は非芳香族）ポリ酸及び/又はポリオール成分の割合は、通常、75重量%まで、より一般的には、20〜75重量%である。プレポリマー中のポリエステルポリオールの割合は、全体として、通常、30〜68重量%である。プレポリマー中のそのまま（即ち、別個の成分として）導入される低分子重脂環式及び/又は芳香族ポリオールの割合は、通常、2〜12重量%である。

更に別の態様においては上記の二つの態様が組合せて使用される；即ち、ポリエステルポリオールは低分子重（<400）脂環式及び/又は低分子重（<500）芳香族ポリオール及び/又はポリ酸並びにダイマー酸を含有しておりそして別の低分子重脂環式及び/又は芳香族ポリオール成分もポリウレタンプレポリマー中に導入される。

全体として、ポリウレタンプレポリマー中のダイマー酸の割合は10〜50重量%であろう。

更に全体として、プレポリマー中の低分子重（<400）脂環式及び/又は低分子重（<500）芳香族ポリオール及び/又はポリ酸の割合は、通常、2〜35重量%であろう（即ち、ポリエステルポリオールの一部として導入する、及び/又は、低分子重脂環式及び/又は芳香族ポリオールの場合、プレポリマーの合成の際にそのまま使用する）。そのまま（即ち、別個の成分として）使用される脂環式及び/又は芳香族ポリオールの割合は、通常、プレポリマーの0〜12重量%であろう。

低分子重脂環式ポリオール（使用される場合）は、特に、1,4-シクロヘキサジメタノールであり、低分子重脂環式ポリ酸（使用される場合）は、特に、1,4-シクロヘキサジカルボン酸である。

場合により、ポリウレタンプレポリマーの合成で典型的に使用される他の種類のポリオール（即ち、前記したごとくダイマー酸含

有ポリエステルポリオール以外のポリオール)を、ポリウレタンプレポリマー反応剤の重量に基づいて40重量%まで(即ち、0~40重量%)、より好ましくは、30重量%まで(0~30重量%)使用し得る。その例としては、ポリエーテルポリオール、他の種類のポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクタンポリオール等が挙げられる。

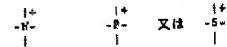
プレポリマーを製造するために使用される有機ポリイソシアネートは脂肪族、脂環式、芳香脂肪族(araliphatic)又は芳香族ポリイソシアネートであり得る。適当なポリイソシアネートの例としてはエチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及びその水素化誘導体、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及びその水素化誘導体、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート及び1,5-ナフチレンジイソシアネートが挙げられる。ポリイソシアネートの混合物、特に、トルエンジイソシアネートの異性体混合物、ジフェニルメタンジイソシアネート(又はその水素化誘導体)の異性体混合物及びウレタン、アロファナート、尿素、ビウレット、カルボジイミド、ウレトイミン又はイソシアネート残基を導入することにより変性したポリイソシアネートを使用し得る。好ましいポリイソシアネートは4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートのごとき脂環式ポリイソシアネートである。

プレポリマー中のイソシアネート誘導体の全体的な割合は、通常、28~60重量%である。

本発明においては、非イオン性及び/又はイオン性分散性基又はかかる分散性基に転化される基を提供する単量体は、プレポリマー

を形成させる反応における反応剤として包含させ、プレポリマー及び最終連鎖延長重合体の自己分散性を促進する。

イオン性分散性基はカチオン性分散性基、例えば、



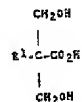
であるか、又は、より好ましくは、アニオン性分散性基、例えば、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OSO}_3^-$ 、 $-\text{PO}_2^-$ 及び、特に、カルボキレート基 $-\text{CO}_2^-$ であり得る。

後に分散性基に転化される基は、特に、イオン化されていない(unionised)(又は、実質的にイオン化されていない)酸性基又は塩基性基であり、これらの基は中和又は四級化により対応するアニオン性基又はカチオン性基に転化され得る。例えば、遊離の(イオン化されていない)カルボン酸基は中和してカルボキシレートアニオン性基に転化させることができ、一方、第3アミン基は四級化して第4アンモニウム基に転化させることができる。

一般的には、アニオン性基は適当な基(1個又はそれ以上)を保持している低分子量ポリオール又はポリアミンの形でプレポリマーに導入することが好ましく、一方、カチオン性基は適当な基(1個又はそれ以上)を保持している重合体状ポリオール又は低分子量ポリオール又はポリアミンにより導入することが好都合である。

イオン性基をカルボン酸基の形でプレポリマーに導入し、ついで、この基を第3アミンのごとき薬剤を使用して中和してカルボキシレートイオン基に転化させることが最も好ましい；第3アミンの例としてはトリエチルアミン、トリエタノールアミン又はN-メチルモルホリン、又は、水酸化カリウム又はナトリウムのごとき水酸化アルカリ又は第4水酸化アンモニウムが挙げられる。かかる導入を行うための反応剤としてはカルボキシル基含有ジオール及びトリオール

及び特に式



(式中、 R^1 は水素又はアルキルである)のジヒドロキシアルカン酸である。好ましいカルボキシル基含有ジオールは2,2-ジメチロールプロピオン酸である。

プレポリマー中に存在する酸性基のアニオン塩(anionic salt)基への転化は、上記の酸性基をプレポリマーの水分散体の形成前、水分散体の形成後(非イオン性安定化と組合せる場合)又は水分散体の形成と同時にし得る。

非イオン性分散性基は典型的には懸吊(pendant)ポリオキシアルキレン基、特に、ポリオキシエチレン基である。かかる基は例えばプレポリマーの形成における反応剤として、従来の文献、例えば米国特許3905929号に記載されるごとき懸吊ポリオキシエチレン鎖を有するジオールを使用することにより提供される。これらのジオールは、その機能から、(便宜のため)分散性ジオール(dispersing diol)と呼ばれている。特に適当な分散性ジオールは、反応性の異なる2個のイソシアネート基を有する有機ジイソシアネート1モルと、約1モルのポリエチレングリコールモノエーテルとを反応させついでかく得られた付加物を約1モルのジアルカノールアミン、例えばジエタノールアミンと反応させることにより得ることができる。

非イオン性分散性基は、また、プレポリマーの形成における反応剤として、従来の文献、例えば米国特許3920598号に記載されるごとき懸吊ポリオキシエチレン鎖を有するジイソシアネートを使用することにより提供される。これらのジイソシアネートは、その機能から、(便宜のため)分散性ジイソシアネート(dispersing

diisocyanate)と呼ばれている。特に適当な分散性ジイソシアネートは、反応性の異なる2個のイソシアネート基を有する有機ジイソシアネート2モルと、約1モルのポリエチレングリコールモノエーテルとを反応させついで当初に形成されたウレタンモノイソシアネートを高温で過剰のジイソシアネートと反応させて懸吊ポリオキシエチレン鎖を有するアロファナートジイソシアネートを形成させることにより得ることができる。

ポリウレタンプレポリマー(及び最終重合体)は、勿論、イオン性分散性基(前記したごときもの)と非イオン性分散性基(前記したごときもの)とを組合せて有することができ、これらの基はかかる基を導入するための前記で例示した方法を組合せることによりポリウレタンに導入し得る。

最終ポリウレタンの懸吊分散性基含有量は広い範囲で変動させ得るが、所望の程度の水分散性を有するポリウレタン重合体を提供するのに十分なものであるべきである。懸吊分散性基含有量は典型的には、懸吊イオン性分散性基(特に、カルボキシレート基)についてはポリウレタン重合体100g当り、10~90ミリ当量(より好ましくは、18~65ミリ当量)、及び/又は、懸吊[側鎖(lateral)又は末端端(terminal)]非イオン性分散性基(特に、ポリエチレンオキシド基)についてはポリウレタン重合体100g当り、0.5~25gであろう。

ポリウレタンプレポリマーに基づく重量%で表した場合、非イオン性及び/又はイオン性分散性基を提供する反応剤単位の割合は、通常、2~10重量%である。

末端イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーはの頭端は化学量論的に過剰の有機ポリイソシアネート(1個又はそれ以上)と、多数のイソシアネート反応性基(通常、全てのヒドロキシル基)を有する反応剤(1個又はそれ以上)及び他の反応剤とを、実質的に無水条件下、約30℃~約130℃の温度で、イソシアネート基とイ

ソシアネート反応性基（通常、全てのヒドロキシル基）との反応が実質的に完了するまで反応させることにより慣用的な方法で行い得る。末端イソシアネート基含有プレポリマーを製造する際には、反応剤はイソシアネート基とイソシアネート反応性基（通常、全てのヒドロキシル基）との比率が約1.1:1〜約6:1、好ましくは、約1.5:1〜3:1（特に、1.5:1〜2:1）になるような割合で使用される。

所望ならば、ジブチル錫ジラウレート及びオクタン酸錫のごとき触媒を使用してプレポリマーの形成を促進させ得る。プレポリマーの形成前、形成中又は形成後に、場合により有機溶剤を添加して粘度を調節し得る。使用し得る適当な溶剤としてはアセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジグリム(diglyme)、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、エチレン及びプロピレングリコールジアセテート、エチレンとプロピレングリコールジアセテートとのアルキルエーテル、エチレンとプロピレングリコールモノアセテートとのアルキルエーテル、トルエン、キシレン及びt-ブタノール及びジアセトンアルコールのごとき立体障害(sterically hindered)アルコールが挙げられる。好ましい溶剤はN-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド及びグリコールアセテートのジアルキルエーテル又はN-メチルピロリドンとメチルエチルケトンの混合物のごとき水混和性溶剤である。

水性ポリウレタン分散体は末端イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマー（場合により有機溶剤媒体中に保持されている）をプレポリマーの自己分散性を利用して水性媒体中に分散させ（所望ならば、界面活性剤も添加して使用し得る）、ついで水性相中で活性水素含有連鎖延長剤を使用してプレポリマーを連鎖延長させることにより調製することが好ましい。

プレポリマーは当業者に周知の方法を使用して水に分散させ得る。

例えばアセトンアジン、置換ヒドラジン例えばジメチルヒドラジン、1,6-ヘキサメチレンビス-ヒドラジン、カルボジヒドラジン、ジカルボン酸及びスルホン酸のヒドラジド例えばアジピン酸ジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、ラクトンとヒドラジンとの反応により製造されるヒドラジド例えばガンマー-ヒドロキシ酪酸ヒドラジド、ビス-セミカルバジド及びグリコールのビス-ヒドラジドカルボンエステルのごとき物質も挙げられる。

連鎖延長剤が水との反応により形成される変性プレポリマー分子以外のもの、例えば、ポリオール、ポリアミン又はヒドラジドである場合には、この連鎖延長剤はプレポリマーの水性分散体中添加するか、又は、プレポリマーを分散させる水性媒体中に既に存在させ得る。

連鎖延長は高温、低温又は周囲温度で行い得る。好都合な温度は5℃〜95℃である。

使用される（水以外の）連鎖延長剤の全量はプレポリマー中の遊離NCO基にほぼ当量でなければならない；連鎖延長剤中の活性水素とプレポリマー中のNCO基との比は好ましくは、0.7:1〜2.0:1、より好ましくは、0.8:1〜1.7:1である。水が連鎖延長剤として使用されている場合には、水は間接的な連鎖延長剤としての作用と分散媒体としての作用の両方を行うため、水を遊離NCO基に対して非常に過剰に存在させるので、勿論、上記の比率は適用されないであろう。

【上記したことから、本明細書中で使用される用語“ポリウレタン”は、ポリイソシアネートとポリオールとだけを反応させてウレタン結合を形成させることにより製造された重合体（又はプレポリマー）にだけ適用されるのではなく、ポリイソシアネートを、ポリオールと組合せた、他の種類のイソシアネート反応性基を有する他の種類の化合物と反応させ、それによって、他の種類の結合、例え

ば、好ましくは、プレポリマーを攪拌しながら水に添加するか又は水を攪拌しながらプレポリマーに添加し得る。

原理的には、プレポリマーを有機溶剤（通常、アセトン）に溶解させた状態で連鎖延長させてポリウレタン重合体を形成させついで水が連続相を形成するまで重合体溶液に水を添加しついで溶剤を蒸発により除去することにより純粋に水性の分散体を形成させることもできる（周知の“アセトン”法）。しかしながら、この方法は非常に好ましくない方法である。

プレポリマーと反応させ得る活性水素含有連鎖延長剤はポリオール、アミノアルコール、第1又は第2脂肪族、脂環式、芳香族、芳香脂肪族又は複素環式ジアミン又はポリアミン又はヒドラジン又は置換ヒドラジンであることが適当である。水溶性連鎖延長剤が好ましい。

水はプレポリマーの末端イソシアネート基の一部を徐々にアミノ基に転化させついで変性プレポリマー分子が未反応の末端イソシアネート基含有プレポリマー分子に対する連鎖延長剤として作用し得るので、水自体を間接的な連鎖延長剤として使用し得る。しかしながら、この連鎖延長は主要な連鎖延長反応を提供する前記した活性水素含有連鎖延長剤を使用した場合と比較して非常に遅い。

本発明において有用なかかる連鎖延長剤の例としてはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、トリス（2-アミノエチル）アミン、3,3'-ジニトロベンジジン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、メンタレンジアミン、 α -キシレンジアミン、イソホロンジアミン及びジエチレントリアミンとアクリレートとの付加物又はその加水分解生成物が挙げられる。ヒドラジン、アジン例え

ば、尿素又はアミド結合を有する重合体、プレポリマー又は重合体セグメントを形成させることにより製造された重合体（又はプレポリマー）にも適用されることは明らかである。】

本発明の別の有用な態様においては、本発明の水性ポリウレタン分散体は前記したごときポリウレタン重合体ではない他の重合体の少なくとも1種を更に含有している。この他の重合体も分散体中にコロイド状に分散した粒子の形、即ち、水性ラテックスの形であることが好ましい。好ましくは、この他の重合体はオレフィン性不飽和単量体の1種又はそれ以上の付加重合（通常、フリーラジカル開始重合）から誘導された付加率独又は共重合体であるか又はかかる重合体を包含している；本明細書においては、かかる重合体を便宜上“オレフィン系重合体”と称する。特に好ましいオレフィン系重合体はアクリル系重合体（即ち、主として、少なくとも1種のアクリル酸又はメタクリル酸のエステルに基づく重合体）である。

水性ポリウレタン分散体中で他の重合体を使用することにより、特定のポリウレタン及び他の重合体に応じて、分散体の性能を所望に応じて更に向上させ得る。例えば、適当に選択されたアクリル系重合体を使用することによりより硬質な被膜が得られ得る。

ポリウレタン重合体とオレフィン系重合体は任意の適当な方法により混合し得る。

例えば、ポリウレタンの水性分散体とオレフィン系重合体の水溶液又は水性分散体（又は水混和性溶剤中の有機溶剤溶液）を別個に調製し、単に、攪拌により混合し得る。

別の方法として、予め形成されたポリウレタン水性分散体の存在下でオレフィン系重合体をその場で調製することも可能である。かかる態様においては種々の方法が可能である。例えば、重合させるためのオレフィン性不飽和単量体の全てを最終の連鎖延長ポリウレタン分散体に添加しついで重合させてオレフィン系重合体を製造し

得る（重合の際にオレフィン性単量体を一度に全部又はその少なくとも一部を分散体に供給する）。他の方法においては、オレフィン性単量体の少なくとも一部をポリウレタンプレポリマーを形成させるための反応媒体中に包含させ、この場合には、オレフィン性単量体は恐らくプレポリマー形成反応のための溶剤系の一部を提供し得る（この単量体が適当な溶剤特性を有する場合）；連鎖延長の停止後、オレフィン性単量体を、場合により（通常ではない）、別のオレフィン性単量体と共に重合させてオレフィン系重合体を形成させる。かかる別のオレフィン性単量体はオレフィン重合を開始させる前に連鎖延長させたポリウレタン分散体に一度に全部添加するか、又は、オレフィン重合の途中で全部を添加するか、又は、別のオレフィン性単量体の一部をオレフィン重合を開始させる前に添加し、一部を重合の途中で添加する。

オレフィン系重合体をポリウレタン分散体中に導入するための最後に述べたこの方法の好ましい変法は、特に、下記の工程を使用することからなる：

- 少なくとも1種のオレフィン性不飽和単量体中の、末端イソシアネート基含有プレポリマーの溶液を形成させる工程、
- 上記の溶液を水性媒体中に分散させる工程、
- ポリウレタンを連鎖延長させる工程、及び
- a) 別のオレフィン性不飽和単量体を添加しつつオレフィン重合を開始させる工程；又は
- b) オレフィン重合を開始させつつオレフィン性重合の途中で別のオレフィン性不飽和単量体を添加する工程。

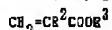
オレフィン系重合体を形成させるための少なくとも1種のオレフィン性不飽和単量体の重合においては、通常、適当な開始剤を使用することが必要であり、この目的のために、オレフィン性重合を開始させるために特にフリーラジカル生成開始剤が使用される。適当

なフリーラジカル生成開始剤としては無機過氧化物、例えば、過硫酸カリウム、ナトリウム又はアンモニウム、過酸化水素又は過炭酸塩；有機過氧化物、例えば、過酸化アシル例えば過酸化ベンゾイル、アルキルヒドロペルオキシド例えばt-ブチルヒドロペルオキシド及びクメンヒドロペルオキシド；ジアルキルペルオキシド例えばジ-t-ブチルペルオキシド；ペルオキシエステル例えば過安息香酸t-ブチル等が挙げられる；これらの混合物も使用し得る。ペルオキシ化合物はある場合には適当な還元剤例えばピロ亜硫酸又は亜重硫酸ナトリウム又はカリウム及びi-アスコルビン酸と併用することが有利である（レドックス系）。アゾイソプロチオニトリルのごときアゾ化合物も使用し得る。Fe, EDTA（EDTAはエチレンジアミン四酢酸である）のごとき金属化合物をレドックス開始剤系の一部として使用することも有用であり得る。特にオレフィン系重合体をその場で形成させる場合には、水性相中と有機相中とに分離する（partition）開始剤系、例えばt-ブチルヒドロペルオキシド、i-アスコルビン酸及びFe, EDTAの組合せを使用することが特に好ましい。開始剤又は開始剤系の使用量は慣用の量、例えばオレフィン性単量体に基づいて0.05〜5重量%である。

オレフィン重合は、通常、安定化及び/又は分散性物質の存在下で行うことが必要である。オレフィン系重合体の水性ラックスを形成させる場合には、慣用の乳化剤を使用し得る（例えば、アニオン性及び/又は非イオン性乳化剤、例えば、ジアルキルスルホコハク酸のNa塩、硫酸化油のNa塩、アルキルスルホン酸のNa塩、アルキル硫酸ナトリウム、カリウム及びアンモニウム、C₁₂-24 脂肪アルコール、エトキシ化脂肪酸及び/又は脂肪アミド及び脂肪酸のNa塩、例えばステアリン酸ナトリウム及びオレイン酸ナトリウム；使用量は、通常、使用されるオレフィン性不飽和単量体の全重量の0.1〜5重量%である）。しかしながら、オレフィン系重合体ラッ

クスをその場で形成させる場合には、アニオン性及び/又は非イオン性分散性基を含有するポリウレタン重合体を存在させることにより、慣用の乳化剤を別個に添加して使用する必要性がしばしば排除される；これはポリウレタン自体がオレフィン系重合体に対する効果的な分散剤として作用し得ることに基づくものであるが、所望ならば慣用の乳化剤を依然として使用し得る。

オレフィン系重合体の形成に使用し得るオレフィン不飽和単量体の例としては1,3-ブタジエン、イソブレン、スチレン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、メタクロニトリル、ハロゲン化ビニル例えば塩化ビニル、ビニルエステル例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニル、ベルサチン酸（versatic acid）のビニルエステル例えばVeoVa 9 及びVeoVa 10（VeoVaはShell社の登録商標である）、複素環式ビニル化合物、モノオレフィン性不飽和ジカルボン酸のアルキルエステル（例えば、マレイン酸ジ-n-ブチル及びフマル酸ジ-n-ブチル）及び特に式



（式中、R¹はH又はメチルであり、R²は場合により置換されている、炭素数が1〜20のアルキル又はシクロアルキルである）のアクリル酸及びメタクリル酸のエステルが挙げられ、上記アクリル酸及びメタクリル酸のエステルの例としてはメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-プロピルアクリレート、n-プロピルメタクリレート及びヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート及びTone N-100（ToneはUnion

Carbide社の登録商標である）のごときその炭性同族体が挙げられる。アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸及びビタコン酸のごときオレフィン性不飽和モノカルボン酸及び/又はジカルボン酸は、通常、重合体中に極めて少量の共重合体単位を提供するのに使用される別の例であり、系の安定化が全体的に非イオン性でない場合には全く使用しないことが好ましい。

ポリウレタン重合体とオレフィン系重合体の重量比は好ましくは99:1〜20:80、より好ましくは95:5〜30:70である。

オレフィン系重合体を水性ポリウレタン分散体中に導入するための前記した方法はそれ自体新規なものではなく、米国特許3684759号、米国特許3705164号、欧州特許030911号及び欧州特許0308115号（その記載は本明細書中で参照されている）のごとき文献に記載されている。

本発明の水性分散体は典型的には約20〜80重量%、より一般的には25〜50重量%の固形分を有する。

本発明の水性分散体は特に塗料組成物（例えば保護、化粧又は接着塗料）として又はこれらの塗料の主成分を提供するのに有用であり、これらの目的のために、水性分散体は水及び/又は有機溶剤で更に希釈することができ、また、水性分散体は液体媒体の水及び/又は有機溶剤を濃縮させることによりより濃厚な形で供給し得る。塗料としては、水性分散体は種々の支持体、例えば、木材、金属、石、コンクリート、ガラス、布、皮革、ペーパープラスチック、フォーム等に、慣用の方法、例えば、刷毛塗り、浸漬、流動被覆、噴霧等により適用し得る。水性分散体を自然乾燥又は（加熱による）促進乾燥により除去して被膜を形成させ得る。塗料組成物は他の慣用の成分、例えば、有機溶剤、顔料、染料、乳化剤、表面活性剤、増粘剤、熱安定化剤、均展剤（levelling agent）、クレーター防止剤（anti-cratering agent）、充填剤、沈降防止剤、pH緩衝剤、

酸化防止剤等を含有することができ、これらは製造方法の任意の段階又は製造後に導入し得る。防火性を増大させるためにある量の酸化アンチモンを分散体に含有させ得る。

所望ならば、本発明の水性分散媒体は本発明以外の他の重合体分散体又は溶液と併用し得る。

以下においては、下記の実施例を参照して本発明を例示する。特に説明のない限り、部、%及び比率は全て重量に基づくものである。

実施例 1

本発明の水性ポリウレタン重合体分散体を下記の方法で調製した。下記の処方を使用してポリウレタンプレポリマーを最初に調製した：

	g	反応剤の%
DESMODUR V*	414.00	46.00
2,2-ジメチロールプロピオン酸	50.40	5.60
PRIPLAST 3192 **	397.74	44.19
1,4-シクロヘキサジメタノール	37.86	4.21
N-メチルピロリドン	300.00	
オクタン酸錫 (触媒)	0.36	
* 4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (商業的に入手し得る)		
** C-36ダイマー酸と1,6-ヘキサジオールに基づく、Unichema社から商業的に入手したポリエステルポリオール		

上記の成分 (オクタン酸錫を除く) を反応器に装入し、乾燥窒素下、50℃に加熱した。オクタン酸錫の半分を添加した。反応混合物を80-85℃に加熱し、30分間、この温度に保持した。オクタン酸錫の残りの半分を反応器に添加し、反応混合物を更に60分間、80-85

1,4-シクロヘキサジメタノール	80.89	9.52
N-メチルピロリドン (NMP)	160.00	
オクタン酸錫 (触媒)	0.40	

上記の成分 (オクタン酸錫を除く) を反応器に装入し、乾燥窒素下、60℃に加熱した。オクタン酸錫の半分を添加した。反応混合物を90-92℃に加熱し、60分間、この温度に保持した。オクタン酸錫の残りの半分を反応器に添加し、反応混合物を更に60分間、90-92℃に保持した。残留 NCO基含有量は4.96% (理論値 5.20 %; NCO/OR比 1.70)であることが認められた。

反応混合物を65℃に冷却した後、16.90gのトリエチルアミンを添加してカルボキシル基を中和した。

500gの中和、NMP-含有プレポリマーを11.75gのANTAROX CO-630 (非イオン性表面活性剤; ANTAROXはRhône-Poulenc社の登録商標である) を含有する678.37gの脱イオン水に分散させた。水温は37℃以下に保持した; 分散時間は70分間であった。

63.05%ヒドラジン溶液13.50gと10gの水を含有する混合物を添加して連鎖延長を行わせた。温度が自然に上昇し、最高温度で10分間保持した後、冷却した。最後に、得られたポリウレタン重合体分散体に11.75gのNEOCRYL AP-3014を添加した。

実施例 3

本発明の水性ポリウレタン重合体分散体を下記の方法で調製した。下記の成分からポリエステルポリオールを調製した：

	重量%
PRIPOL 1009 *	27
アジピン酸	27
1,4-シクロヘキサジメタノール	47
* C-36ダイマー酸 (Unichema 社から商業的に入手)	

でに保持した。残留 NCO基含有量は4.69% (理論値 5.24%; NCO/OR比 1.9)であることが認められた。

反応混合物を65℃に冷却した後、32.58gのトリエチルアミン (TEA) を添加してカルボキシル基を中和した。

得られたプレポリマーを25.72gのAKYPOLOX OP-250-Y 非イオン性表面活性剤と6.17gのNEOCRYL AP-2860 溶剤を含有する脱イオン水 (28℃) 999.70g中に分散させた (AKYPOLOXとNEOCRYLは登録商標である)。重合体を分散させた時間は60-70分間であり、水温は28-32℃に保持した。

プレポリマーを水に分散させた後、64%ヒドラジン溶液33.76gと40.01gの脱イオン水を含有する溶液を添加して、水性相中で連鎖延長を行わせた。

得られたポリウレタン重合体分散体を30℃に冷却した。ついで40.01gの脱イオン水、12.60gのSURFYNOL 104E (2,4,7,9-テトラメチルデシン (5)4,7-ジオール)、33.03gのAEROSOL OT-75 (ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム; アニオン性乳化剤) 及び20.42gのN-メチルピロリドンを含む溶液を25-30分間で添加した (SURFYNOL とAEROSOL は登録商標である)。6.17gのNEOCRYL AP-2860 を添加した後、混合物を10分間撹拌した。

実施例 2

本発明の水性ポリウレタン重合体分散体を下記の方法で調製した。下記の処方を使用してポリウレタンプレポリマーを最初に調製した：

	g	反応剤の%
DESMODUR V	314.94	46.21
2,2-ジメチロールプロピオン酸	22.40	3.50
PRIPLAST 3192	241.76	37.78

ポリエステルポリオールは113mg KOH/g のヒドロキシル値 (理論値120)と0.34mg KOH/gの酸価を有していた。

下記の処方を使用してポリウレタンプレポリマーを調製した：

	g	反応剤の%
DESMODUR V	242.65	37.81
2,2-ジメチロールプロピオン酸	22.40	3.50
ポリエステルポリオール (上記で調製)	374.95	58.59
N-メチルピロリドン (NMP)	160.00	
オクタン酸錫 (触媒)	0.40	

上記の成分 (オクタン酸錫を除く) を反応器に装入し、乾燥窒素下、60℃に加熱した。オクタン酸錫の半分を添加した。反応混合物を90-92℃に加熱し、60分間、この温度に保持した。オクタン酸錫の残りの半分を反応器に添加し、反応混合物を更に60分間、90-92℃に保持した。残留 NCO基含有量は3.61% (理論値 4.00 %; NCO/OR比 1.70)であることが認められた。

反応混合物を65℃に冷却した後、16.90gのトリエチルアミンを添加した。

得られた中和プレポリマー500gを12.14gの ANTAROX CO-630 を含有する670.87gの脱イオン水に分散させた。水温は37℃以下に保持した; 分散時間は105分間であった。

63.05%ヒドラジン溶液9.83gと10gの水を含有する混合物を添加して連鎖延長を行わせた。温度が自然に上昇し、最高温度で10分間保持した後、冷却した。最後に、得られたポリウレタン重合体分散体に12.43gのNEOCRYL AP-3014を添加した。

実施例 4

本発明の水性ポリウレタン重合体分散体を下記の方法で調製した。

下記の成分からポリエステルポリオールを合成した：

	質量%
PRIPOL 1009	68
1,4-シクロヘキサジメタノール	32

ポリエステルポリオールは115mg KOH/gのヒドロキシル価（理論値120）と0.45mg KOH/gの酸価を有していた。

下記の処方を使用してポリウレタンプレポリマーを調製した：

	g	反応剤の%
DESMODUR W	253.20	39.36
2,2-ジメチロールプロピオン酸	25.60	4.00
ポリエステルポリオール（上記で調製）	363.66	56.67
N-メチルピロリドン(NMP)	160.00	
オクタン酸錫（触媒）	0.40	

上記の成分（オクタン酸錫を除く）を反応器に装入し、乾燥窒素下、80℃に加熱した。オクタン酸錫の半量を添加した。反応混合物を90-92℃に加熱し、60分間、この温度に保持した。オクタン酸錫の残りの半量を反応器に添加し、反応混合物を更に60分間、90-92℃に保持した。残留 NCO基含有量は2.90%（理論値 4.21 %；NCO/OH比 1.70）であることが認められた。

反応混合物を65℃に冷却した後、19.31gのトリエチルアミンを添加した。得られた中和プレポリマー550gを12.93gのANTAROX CO-630と13.32gのNEOCRYL AP-3014を含有する735.14gの脱イオン水中に分

同一の方法を行ってプレポリマーを調製した。残留NCO基含有量は5.01%（理論値 5.43%；NCO/OH比 2.0）であることが認められた。カルボキシル基を中和するのに使用したトリエチルアミンの量は31.68gであった。

中和プレポリマー500gを14.67gのANTAROX CO-630を含有する811.38gの脱イオン水中に分散させた。水温は37℃以下に保持した；分散時間は60分間であった。

この分散体に64.05%ヒドラジン溶液16.11gと10gの水の混合物を添加した。温度が自然に上昇し、最高温度で10分間保持した。最後に、得られたポリウレタン重合体分散体に14.67gの消泡剤NEOCRYL AP-3014を添加した。

その場で重合させたオレフィン系重合体（実際には、アクリル系重合体）の導入は下記の処方を使用して行った

	g
1. ポリウレタン分散体（上記で調製）	355.7
2. 水（脱イオン水）	115.63
3. n-ブチルアクリレート(BA)	22.87
4. メチルメタクリレート(MMA)	81.62
5. n-ブチルメタクリレート(BMA)	9.88
6. N,N-ジメチルエタノールアミン(DMEA)	0.11
7. t-ブチルヒドロペルオキシド（脱イオン水中 3.5%）	6.27
8. i-アスコルビン酸（脱イオン水中 1%）	7.09
9. Fe-EDTA（脱イオン水中 1%）	1.21
10. t-ブチルヒドロペルオキシド（脱イオン水中 3.5%）	28.43
11. i-アスコルビン酸（脱イオン水中 1%）	28.60
12. t-ブチルヒドロペルオキシド（脱イオン水中 3.5%）	0.28
13. i-アスコルビン酸	0.27
14. Fe-EDTA（脱イオン水中 1%）	0.07

散させた。水温は37℃以下に保持した；分散時間は120分間であった。

63.05%ヒドラジン溶液11.64gと10gの水を含有する混合物を添加して連鎖延長を行わせた。温度が自然に上昇し、最高温度で30分間保持した後、冷却した。

実施例 5

ポリウレタン重合体とその場で形成させたオレフィン系重合体とを含有する本発明の水性分散体を下記の方法で調製した。

下記の成分からポリエステルポリオールを調製した：

	質量%
PRIPOL 1009	49
アジピン酸	12
1,4-シクロヘキサジメタノール	39

ポリエステルポリオールは113mg KOH/gのヒドロキシル価と0.47mg KOH/gの酸価を有していた。

下記の処方を使用してポリウレタンプレポリマーを調製した：

	g	反応剤の%
DESMODUR W	508.45	42.37
2,2-ジメチロールプロピオン酸	42.00	3.50
ポリエステルポリオール（上記で調製）	649.55	54.13
N-メチルピロリドン(NMP)	300.00	
オクタン酸錫（触媒）	0.70	

上記の成分を上記の量で使用したこと以外、実施例 2 と実質的に

ポリウレタン分散体(1)を脱イオン水(2)で希釈した。3-6の20% (v/v) を添加した後、混合物を35℃に加熱し、この温度に1時間保持した。7を添加した後、8と9を添加した。温度が約40℃に上昇した。この最高温度で15分間保持した後、10を添加した。混合物を50℃に加熱し、3-6の残部80%の供給を開始した。11の供給も開始した。供給を行いながら、反応混合物を60℃（反応温度）に加熱した。3-6の供給時間は全体で60分であった。11の供給時間は70分であった。12、13及び14を添加した。反応混合物を65℃で30分間保持した後、冷却して水性ポリウレタン重合体/アクリル系重合体分散体を得た。

BA/MMA/BMAの比が20/71.4/8.6となる割合で単量体を添加して、50℃のアクリル系重合体ガラス転移温度(Tg) (Foxの関係式から計算)を得た。ポリウレタン重合体/アクリル系重合体の比は50/50であった。

実施例 6

ポリウレタン重合体とその場で形成させたオレフィン系重合体とを含有する本発明の水性分散体を下記の方法で調製した。

下記の処方によってポリウレタン重合体を調製した：

	g	反応剤の%
DESMODUR W	300.72	53.70
2,2-ジメチロールプロピオン酸	19.6	3.50
PREPLAST 3192	191.44	34.19
1,4-シクロヘキサジメタノール	48.24	8.61
N-メチルピロリドン(NMP)	140.00	
オクタン酸錫（触媒）	0.30	

上記の成分を上記の量で使用したこと以外、実施例2と実質的に同一の方法を行ってプレポリマーを調製した。残留 NCO基含有量は 6.68% (理論値 5.89 % ; NCO/OH比 2.0) であることが認められた。カルボキシル基を中和するのに使用したトリエチルアミンの量は 14.79gであった。

中和プレポリマー600gを14.57gのANTAROX CO-630を含有する 815.77gの脱イオン水中に分散させた。水温は37℃以下に保持した；分散時間は75分間であった。

この分散体に63.48%ヒドロジン溶液21.67gと10gの水の混合物を添加した。温度が自然に上昇し、最高温度で10分間保持した。最後に、得られたポリウレタン重合体分散体に14.81gのNEOCRYL AP-3014を添加した。

その場で重合させたオレフィン系重合体（実際には、アクリル系重合体）の導入は下記の処方を使用して行った

	g
1. ポリウレタン分散体（上記で調製）	600.00
2. 水（脱イオン水）	202.77
3. n-ブチルアクリレート(BA)	38.95
4. メチルメタクリレート(MMA)	138.98
5. n-ブチルメタクリレート(BMA)	16.83
6. N,N-ジメチルエタノールアミン(DMEA)	0.18
7. t-ブチルヒドロペルオキシド（脱イオン水中 3.5%）	10.68
8. i-アスコルビン酸（脱イオン水中 1%）	12.07
9. Fe. EDTA（脱イオン水中 1%）	2.07
10. t-ブチルヒドロペルオキシド（脱イオン水中 3.5%）	48.41
11. i-アスコルビン酸（脱イオン水中 1%）	48.69
12. t-ブチルヒドロペルオキシド（脱イオン水中 3.5%）	0.47
13. i-アスコルビン酸	0.47

8g EOH/gの酸価を有していた。

下記の処方に従ってポリウレタンプレポリマーを調製した：

	g	反応剤の%
DESKODUR V	267.68	41.82
2,2-ジメチロールプロピオン酸	22.40	3.50
ポリエステルポリオール（上記で調製）	848.92	54.13
重量比で20.00/37.51/42.49 の		
BA/MMA/BMA単量体混合物	160.00	
オクタン酸塩（触媒）	0.40	

上記の成分を上記の量で使用したこと以外、実施例2と実質的に同一の方法を行ってプレポリマーを調製した。（特に、アクリル単量体混合物BA/MMA/BMAが3-メチルピロリドンの代わりに使用されていることが注目されるであろう。）残留NCO基含有量は5.21%（理論値 5.39% ; NCO/OH比 2.0）であることが認められた。カルボキシル基を中和するのに使用したトリエチルアミンの量は16.90gであった。

中和プレポリマー600gを14.57gの ANTAROX CO-630を含有する 811.60gの脱イオン水中に分散させた。水温は37℃以下に保持した；分散時間は70分間であった。

この分散体に63.42%ヒドロジン溶液15.91gと10gの水の混合物を添加した。温度が自然に上昇し、最高温度で10分間保持した。最後に、得られたポリウレタン重合体分散体に14.67gのNEOCRYL AP-3014を添加した。

その場で重合させたオレフィン系重合体（実際には、アクリル系重合体）の導入は下記の処方を使用して行った：

14. Fe. EDTA（脱イオン水中 1%）	0.12
-------------------------	------

ポリウレタン分散体(1)を脱イオン水(2)で希釈した。3〜6の20% (v/v) を添加した後、混合物を35℃に加熱し、この温度に1時間保持した。7を添加した後、8と9を添加した。温度が約40℃に上昇した。この最高温度で15分間保持した後、10を添加した。混合物を50℃に加熱し、3〜6の残部80%の供給を開始した。11の供給も開始した。供給を行いながら、反応混合物を65℃（反応温度）に加熱した。3〜6の供給時間は全体で60分であった。11の供給時間は70分であった。12、13及び14を添加した。反応混合物を65℃で30分間保持した後、冷却して水性ポリウレタン重合体/アクリル系重合体分散体を得た。

BA/MMA/BMAの比が20/71.4/8.6となる割合で単量体を添加して、25℃のアクリル系重合体ガラス転移温度(T_g)（Foxの関係式から計算）を得た。ポリウレタン重合体/アクリル系重合体の比は50/50であった。

実施例7

ポリウレタン重合体とその場で形成させたオレフィン系重合体とを含有する本発明の水性分散体を下記の方法で調製した。

下記の成分からポリエステルポリオールを調製した：

	重量%
PRIPOL 1004 *	52.4
アジピン酸	11.1
1,4-シクロヘキサジメタノール	36.5
* C-44ダイマー酸（Unichema社から商業的に入手）	

ポリエステルポリオールは110mg EOH/gのヒドロキシル値と0.2

	g
1. ポリウレタン分散体（上記で調製）	700.00
2. 水（脱イオン水）	320.47
3. n-ブチルアクリレート(BA)	34.65
4. メチルメタクリレート(MMA)	123.65
5. n-ブチルメタクリレート(BMA)	14.97
6. N,N-ジメチルエタノールアミン(DMEA)	0.17
7. t-ブチルヒドロペルオキシド（脱イオン水中 3.5%）	15.37
8. i-アスコルビン酸（脱イオン水中 1%）	17.38
9. Fe. EDTA（脱イオン水中 1%）	2.98
10. t-ブチルヒドロペルオキシド（脱イオン水中 3.5%）	57.00
11. i-アスコルビン酸（脱イオン水中 1%）	57.33
12. t-ブチルヒドロペルオキシド（脱イオン水中 3.5%）	0.56
13. i-アスコルビン酸	0.56
14. Fe. EDTA（脱イオン水中 1%）	0.14

ポリウレタン分散体(1)を脱イオン水(2)で希釈した。混合物を35℃に加熱した。7を添加した後、8と9を添加した。温度が約40℃に上昇した。この最高温度で15分間保持した後、10を添加した。混合物を50℃に加熱し、3〜6の供給を開始した。11の供給も開始した。供給を行いながら、反応混合物を65℃（反応温度）に加熱した。3〜6の供給時間は全体で60分であった。11の供給時間は70分であった。12、13及び14を添加した。反応混合物を65℃で30分間保持した後、冷却して水性ポリウレタン重合体/アクリル系重合体分散体を得た。

BA/MMA/BMAの比が20/71.4/8.6となる割合で単量体を添加して、50℃のアクリル系重合体ガラス転移温度(T_g)（Foxの関係式から計算）を得た。ポリウレタン重合体/アクリル系重合体の比は50/50であった。

分散体の性能

前記で調製した分散体を種々の方法を使用した評価した。

往復摩擦試験(Double Rub Test) (耐溶剤性)

往復摩擦試験は下記のごとく行った。80~100 μ mの極微細膜をガラス板上に流延しついで塗膜を52℃で15~18時間乾燥させた。室温に冷却した後、溶剤(エタノールEtOH又はメチルエチルケトンMEK)に浸漬した布切れ(rag)を使用して、塗膜が破損(fail)するまで(即ち、支持体が透けて見えるまで)、塗膜を前後に摩擦した(往復摩擦)；試験結果はこのような状態が生じるまでの往復摩擦の回数として表した。最高で200回の往復摩擦を行い、支持体が透けて見えない場合には、結果を次のごとく評価した：

- 200(0/5) 塗膜が破損
- 200(1/5) 塗膜が著しく損傷
- 200(2/5) 塗膜が損傷
- 200(3/5) 塗膜が若干損傷
- 200(4/5) 塗膜の損傷が殆どなし
- 200(5/5) 塗膜の損傷なし

斑点試験(Spot Test) (溶剤及び他の液体に対する堅牢性)

斑点試験は下記のごとく行った。レンタ不透明度試験チャート(Lenta Opacity test chart)(20型-米国 Lenta社から入手)上に100 μ mの極微細膜を流しついで室温で20分間乾燥させた。試験チャートを52℃のオーブン中に64時間放置した。試験チャートを室温で8時間状態調整した。試験用液体を被覆試験チャート上に16時間乾燥した。斑点を除去し、下面の被膜を評価した。等級0は被膜が試験用液体により著しく損傷を受けたことを意味する；5は被膜が全く損傷を受けなかったことを意味する。被膜の外観を2回評価した：1回目(b)は試験用液体を除去した直後に行い、2回目(a)は回収

(recovery)から1時間後に行った。

試験に使用した液体は水、エタノール(EtOH)、コーヒー及び“アンディー”(“Andy”) (オランダで商業的に使用されている洗剤洗剤)であった。“ホットペン”斑点試験(“hot pen” spot test)も行った；この試験においては、脱イオン水を被膜上に載置し、その直後に、熱水(100℃)を入れたビーカーを水滴上に載せた。水が周囲温度まで冷却した後、ビーカーを除去した。

擦過試験(Marking Test)

斑点試験の場合と同様の方法で被膜を形成させた。被覆試験用チャートにフェルトペン(felt pen)、ボールペン(ballpoint pen)、靴磨クリーム(shoe polish)及び口紅で擦過を付けた。EtOHに浸漬した布切れを使用して擦過の除去を試みた。等級0は被膜が著しく損傷を受けたか又は汚染されたこと(即ち、擦過が容易に除去されないこと)を意味する；5は被膜が影響を受けないこと(即ち、擦過が容易に除去されたか又は着色又は破損が生じないこと)を意味する。斑点試験の場合と同様、被膜の外観を擦過の除去を試みた直後(b)と、擦過の除去を試みてから4時間後(a)に評価した。

結果は表1、2及び3に示されている。

表 1

分散例 No	MEK 浸漬時間 (分)	EtOH 浸漬時間 (分)	水		[100] (100)		コーヒー		“アンディー”		ホットペン	
			a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
2	200 (4/5)	200 (5/5)	4.5	4	3	4	3	4	3	5	3	5
3	200 (5/5)	200 (5/5)	4.5	4.5	2	2	2	2	4	4.5	4.5	5
4	200 (5/5)	200 (5/5)	5	5	3.5	4.5	4	4	4.5	5	5	5
R-986	200 (3/5)	200 (3/5)	2	3	0	0	4	4	5	4	4.5	2

・非常に堅牢なウレタンと見做されている、ポリカーボネートと見做される製品

表 2

分散例 No	MEK 浸漬時間 (分)	EtOH 浸漬時間 (分)	フェルト ペン		ボール ペン		クリヤー		口紅	
			a	b	a	b	a	b	a	b
1	200 (4/5)	200 (4/5)	0	5	1	4	4	4	5	5
R-986	200 (3/5)	200 (3/5)	0	4	1	4	2	3	5	5

表 3

分散例 No	MEK 浸漬時間 (分)	EtOH 浸漬時間 (分)	水		[100] (100)		コーヒー		“アンディー”		ホットペン	
			a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
5	200 (5/5)	200 (5/5)	5	5	4	3.5	5	5	5	5	5	5
6	200 (3/5)	200 (4.5/5)	5	5	4	4.5	6	3	5	5	5	5
7	200 (1/5)	200 (2.5/5)	4.5	4.5	3	3	4	2	5	5	5	5
R-120	200 (4/5)	200 (4/5)	4.5	4.5	0	0	3	4	5	5	4.5	4

・ポリカーボネートを基材とするウレタンを含有する、50/50 極微細ウレタン/アクリル系
混合分散体 (商業的には入手不能)

本発明の分散体はポリカーボネートを基材とする製品に匹敵する性能を有しており、ある場合には、より優れた性能を有することが判る。

実施例 8

ポリウレタン重合体とその場で形成させたオレフィン系重合体とを含有する、本発明の水性分散体を下記の方法で調製した。

下記の成分からポリエステルポリオールを調製した：

	重量%
PRIPOL 1004	52.4
アジピン酸	11.1
1,4-シクロヘキサジメタノール	36.5

ポリエステルポリオールは116.16mg KOH/gのヒドロキシル値と0.4mg KOH/gの酸価を有していた。

下記の処方に従ってポリウレタンプレポリマーを調製した：

	g	反応剤の%
DESMODUR W	306.43	45.06
2,2-ジメチロールプロピオン酸	30.6	4.50
ポリエステルポリオール（上記で調製）	342.97	50.44
重量比で20/71.4/8.6の BA/MMA/BMA単量体混合物	170.00	
オクタン酸鉛（触媒）	0.40	

上記の成分を上記の量で使用したこと以外、実施例 2 と実質的に同一の方法を行ってプレポリマーを調製した。アクリル系単量体は

ポリウレタン分散体(1)を脱イオン水(2)で希釈した。混合物を35℃に加熱した。7を添加した後、8と9を添加した。温度が約47℃に上昇した。この最高温度で15分間保持した後、10を添加した。混合物を50℃に加熱し、3～6の供給を開始した。11の供給も開始した。供給を行いながら、反応混合物を65℃（反応温度）に加熱した。3～6の供給時間は全体で60分であった。11の供給時間は70分であった。12、13及び14を添加した。反応混合物を65℃で30分間保持した後、冷却して水性ポリウレタン重合体/アクリル系重合体分散体を得た。

BA/MMA/BMAの比が20/71.4/8.6となる割合で単量体を添加して、50℃のアクリル系重合体ガラス転移温度(Tg)（Foxの関係式から計算）を得た。ポリウレタン重合体/アクリル系重合体の比は70/30であった。

実施例 9

ポリウレタン重合体とその場で形成させたオレフィン系重合体とを含有する本発明の水性分散体を下記の方法で調製した。

本実施例では実施例 8 で調製したものと同一の水性ポリウレタン分散体（即ち、オレフィン系重合体を混合する前の分散体）を使用した。

その場で重合させたオレフィン系重合体（実際には、アクリル系重合体）の導入は下記の方法を使用して行った：

	g
1. ポリウレタン分散体（上記で調製）	500.00
2. 水（脱イオン水）	173.89
3. BA	23.48
4. MMA	83.78
5. BMA	10.14

重量%の Ionol CP で安定化させた。残留NCO含有量は5.75%（理論値 5.78%；NCO/OH比 2.0）であることが認められた。カルボキシル基を中和するのに使用したトリエチルアミンの量は23.09gであった。

中和プレポリマー750gを18.11gのANTAROX CO-630と18.1gのNEOCLYL AP-3014を含有する979.96gの脱イオン水に分散させた。水相は35℃以下に保持した；分散時間は50分間であった。

この分散体に63.2%ヒドラジン溶液23.3gと25gの水の混合物を添加した。温度が自然に上昇し、最高温度で10分間保持した。最後に、得られた分散体に113.4gの脱イオン水を添加した。

その場で重合させたオレフィン系重合体（実際には、アクリル系重合体）の導入は下記の方法を使用して行った：

	g
1. ポリウレタン分散体（上記で調製）	500.00
2. 水（脱イオン水）	51.04
3. BA	5.73
4. MMA	20.45
5. BMA	2.48
6. DWEA	0.07
7. t-ブチルヒドロペルオキシド（脱イオン水中 3.5%）	10.4
8. i-アスコルビン酸（脱イオン水中 1%）	11.75
9. Fe. EDTA（脱イオン水中 1%）	2.01
10. t-ブチルヒドロペルオキシド（脱イオン水中 3.5%）	16.54
11. i-アスコルビン酸（脱イオン水中 1%）	16.64
12. t-ブチルヒドロペルオキシド（脱イオン水中 3.5%）	0.16
13. i-アスコルビン酸	0.16
14. Fe. EDTA（脱イオン水中 1%）	0.04

6. DWEA	0.16
7. t-ブチルヒドロペルオキシド（脱イオン水中 3.5%）	10.4
8. i-アスコルビン酸（脱イオン水中 1%）	11.75
9. Fe. EDTA（脱イオン水中 1%）	2.01
10. t-ブチルヒドロペルオキシド（脱イオン水中 3.5%）	38.6
11. i-アスコルビン酸（脱イオン水中 1%）	38.83
12. t-ブチルヒドロペルオキシド（脱イオン水中 3.5%）	0.38
13. i-アスコルビン酸	0.37
14. Fe. EDTA（脱イオン水中 1%）	0.09

ポリウレタン分散体(1)を脱イオン水(2)で希釈した。混合物を35℃に加熱した。7を添加した後、8と9を添加した。温度が約45℃に上昇した。この最高温度で15分間保持した後、10を添加した。混合物を50℃に加熱し、3～6の供給を開始した。11の供給も開始した。供給を行いながら、反応混合物を65℃（反応温度）に加熱した。3～6の供給時間は全体で60分であった。11の供給時間は70分であった。12、13及び14を添加した。反応混合物を65℃で30分間保持した後、冷却して水性ポリウレタン重合体/アクリル系重合体分散体を得た。

BA/MMA/BMAの比が20/71.4/8.6となる割合で単量体を添加して、50℃のアクリル系重合体ガラス転移温度(Tg)（Foxの関係式から計算）を得た。ポリウレタン重合体/アクリル系重合体の比は50/50であった。

実施例 10

ポリウレタン重合体とその場で形成させたオレフィン系重合体とを含有する本発明の水性分散体を下記の方法で調製した。

本実施例では実施例 8 で調製したものと同一の水性ポリウレタン分散体（即ち、オレフィン系重合体を混合する前の分散体）を使用

した。

その場で重合させたオレフィン系重合体（実例には、アクリル系重合体）の導入は下記の処方を使用して行った：

	η
1. ポリウレタン分散体 (上記で調製)	500.00
2. 水 (脱イオン水)	439.95
3. BA	64.69
4. MMA	231.55
5. BMA	23.03
6. DMEA	0.36
7. t-ブチルヒドロペルオキシド (脱イオン水中 3.5%)	19.84
8. l-アスコルビン酸 (脱イオン水中 1%)	22.42
9. Fe-EDTA (脱イオン水中 1%)	3.84
10. t-ブチルヒドロペルオキシド (脱イオン水中 3.5%)	90.07
11. l-アスコルビン酸 (脱イオン水中 1%)	90.59
12. t-ブチルヒドロペルオキシド (脱イオン水中 3.5%)	0.38
13. l-アスコルビン酸	0.87
14. Fe-EDTA (脱イオン水中 1%)	0.22

ポリウレタン分散体(1)を脱イオン水(2)で稀釈した。混合物を35℃に加熱した。9.5%の中和量塩基(3~6)をポリウレタン分散体に添加した。混合物を30分間35℃に保持した。7を添加した後、8と9を添加した。温度が約47℃に上昇した。この最高温度で15分間保持した後、10を添加した。混合物を50℃に加熱し、3~6の供給を開始した。11の供給も開始した。供給を加えながら、反応混合物を65℃(反応温度)に加熱した。3~6の供給時間は全体で60分であった。11の供給時間は70分であった。12、13及び14を添加した。反応混合

試料 No	標 本 (\pm 10m ²)	HEK 柱状標本	ELW 柱状標本	水 固比 a b	比割(MX) 固比 a b	コービー 測定 a b	フアンデー 測定 a b	ポットバン 固比 a b
8	159	200 (175)	200 (175)	5 5	4 4	4 4	5 5	5 5
9	171	200 (175)*	200 (175)	5 5	3.5 3.5	4 4	5 5	5 5
10	173	149*	200 (175)	5 5	3 3	6.5 4.5	5 5	5 5

物を65℃で30分間保持した後、冷却して水性ポリウレタン重合体/アクリル系重合体分散体を得た。

BA/XMA/BMAの比が20/71.4/8.6となる割合で単量体を添加して、50℃でのアクリル系重合体ガラス転移温度(T_g) (Foxの関係式から計算)を得た。ポリウレタン重合体/アクリル系重合体の比は30/70であった。

実施例 8、9 及び 10 の分散体の性能

実例 8、9 及び 10 の分散体の性能を前記したごとき往復摩擦試験（耐溶剤性）を使用して、また、同様に前記したごとき斑点試験（溶剤及び他の液体に対する密着性）を使用して評価した（但し、室温で 8 時間状態を維持する前に、試験チャートを前記したごとき 52 度で 54 時間の代わりに、70 度で 16 時間、オープン中に装入した）。

結果を表4に示す。

1. CLASSIFICATION OF SECURITY MATTER: (In several classifications specified only, indicate only the first classification) and SIC Int. Cl. 5 C08G17/02; C08H1/08; C08G16/12; C09D1017/06 C08F283/00; //C08G17/06, 157/09			
2. PRIORITY CLAIMED Italian Patent No. 280,000			
Classification System		Classification Symbols	
Int. Cl. 5		C08G	
Dependent Claims are Not Withdrawn In the Event that such Dependent are Included in the Patent Grant			
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of its relevant passages **	Report to Class No.†	
X	US, A 4 223 179 (M. GUARIGLIO) 27 December 1963 see claims 1-4, 16, 17 see column 3, line 67 - column 4, line 35 see column 5, line 23 - column 6, line 23 see column 7, line 7 - line 34 see examples 1-3	1, 18, 23-28	
X	US, A 4 791 168 (T. SALATIN ET AL.) 13 December 1968 see claims 1-4, 9-11 see column 5, line 11 - column 6, line 60 see column 7, line 44 - column 8, line 56 see column 10, line 10 - line 41	1, 2, 18, 23-28	
A	EP, A 0 427 028 (BAYER) 15 May 1991 see claims 1, 3 see page 4, line 2 - line 53	1	
-/-/-			
* Special categories of cited documents: (1) "A" Document containing the subject matter of the art which is not considered to be prior art. "X" Document not published on or after the invention date. "F" Document which was three months or priority claimant or which is published on or after the invention date, but which is not considered to be prior art. "C" Document relating to the SIC classification, not published on or after the invention date. "D" Document not published on or after the invention date, but which is not considered to be prior art.			
** Indicate the passages of the document which are relevant to the invention. "1" Indicate the passages of the document which are relevant to the invention. "2" Indicate the passages of the document which are relevant to the invention. "3" Indicate the passages of the document which are relevant to the invention. "4" Indicate the passages of the document which are relevant to the invention.			
† Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
‡ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
¶ Indicate the classification of the document which is relevant to the invention.			
§ Indicate the classification of the document which is relevant to			

Information Application No.		PCT/EP 93/01294	
EP DOCUMENTS REFERRED TO BY REFERENCE		CONTENTS FROM THE SECOND SHEET	
Category	Class of Publication, with indication, where appropriate, of the technical subject	Patent to which No.	
A	FR.A.2 224 514 (AMERICAN CYANAMID CO.) 31 October 1974 see claims 1-4 see example 1	1	
A	FR.A.2 087 669 (RHONE-POULENC) 31 December 1971 see claims 1,2	1	

See PCT/EP 93/01294 (Summary)

This sheet lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as registered in the European Patent Office (EPO) file as of the date of the search report. The European Patent Office is not responsible for the accuracy of the information. 23/09/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4423179	27-12-83	None	
US-A-4791168	13-12-88	AU-B- 613357 AU-A- 1460098 AU-A- 8697891 EP-A- 0299148 JP-A- 1045477 ZA-A- 8802682	01-08-91 28-10-88 23-01-92 18-01-89 17-02-89 04-10-88
EP-A-0427028	15-05-91	DE-A- 3936288 CA-A- 2026499 JP-A- 3162489 US-A- 5126393	02-05-91 01-05-91 12-07-91 30-06-92
FR-A-2824814	31-10-74	AU-B- 471844 AU-A- 6159273 BE-A- 812308 DE-A- 2363307 GB-A- 1426087 JP-A- 50003159 NL-A- 7317465	05-05-76 17-06-75 15-09-74 24-10-74 25-02-76 14-01-75 11-10-74
FR-A-2087669	31-12-71	None	

EP 9301294

For more details about this sheet, see Official Journal of the European Patent Office, No. 11/93

フロントページの続き

- (72) 発明者 オーベルベーク, ゲラルデユ, コルネリス
オランダ国, エヌエル-5161・エスゼツ
ト・スブランギーカベル, クールミース,
6
- (72) 発明者 スマツク, イボンヌ, ウイルヘルミナ
オランダ国, エヌエル-3432・アールエ
ヌ・ニーウヴェゲイン, イルステルヴエス
テ・23

- (72) 発明者 グース, ヘンドリクス, コルネリス
オランダ国, エヌエル-4849・アン・ドル
スト, シブレゼンシユトラート, 17
- (72) 発明者 ヤンセ, ベトルス, レオナルデウス
オランダ国, エヌエル-5151・ジエイビ
イ・ドルネン, トレンシユトラート, 111
- (72) 発明者 クーガン, リチャード, ジョージ
アメリカ合衆国, マサチューセツツ,
01864, ノース・リーディング, レッドモ
ンド・アベニュー, 8

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成12年9月12日(2000.9.12)

【公表番号】特表平7-507086

【公表日】平成7年8月3日(1995.8.3)

【年通号数】

【出願番号】特願平6-500173

【国際特許分類第7版】

C08G 18/08 NFS

18/42 NDW

C09D 175/06 PHQ

【FI】

C08G 18/08 NFS

18/42 NDW

C09D 175/06 PHQ

特 許 補 正 書

平成12年 4月 7日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成 6 年 特 許 願 第 500173 号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

姓 名 オランダ国、ニエエルー5140・エイ・ンイ、ワールウィク、
ビー、オー、ボツクス、123、スルイスウエグ、12

名 称 ゼネカ・レズインズ・ベスローテム・ベンノットシャツプ
外1名

3. 代 理 人

〒105-0003 生 産 東京都港区西新橋1丁目1番15号
物業ビル別館 2F (R591) 0261

(0045)氏 名 八 木 出 茂



4. 補正の対象

明細書及び請求の範囲

5. 補正の内容

(1) 請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2) 明細書第2頁(下から)第7行～第3頁第6行の記載を下記の通り補正する。

「(iv) 上記ポリウレタンプレポリマーは、更に、分子量が400以下の脂肪族ポリオール(の少なくとも1種及び分子量が400以下の脂環式ポリオール(の少なくとも1種)の一方又は両方の重合単位を含有しているが、但し、かかる脂肪族ポリオールは、少なくとも1種のポリエステルポリオールの合成の際に反応剤として使用することにより及び/又はプレポリマーの合成の際に反応剤として(即ち、別個の成分として)使用することにより導入されたものであり、また、脂環式ポリオールは少なくとも1種のポリエステルポリオールの合成の際に反応剤として使用することによってのみ導入されたものであること、及び、前記水性無溶媒延長剤は第1又は第2脂肪族、脂環式、芳香族脂肪族又は複素環式ジアミン又はポリアミン又はヒドラジン又は置換ヒドラジンから選択されたものであり、そして、上記水性無溶媒延長剤は、該無溶媒延長剤中の活性水素と末端イソシアネート基含有プレポリマー中のイソシアネート基との比が0.8:1～1.2:1になるような量で使用されることを特徴とする水性ポリウレタン重合体分岐体が提供される。」

(3) 同書第3頁第18行～第27行の記載を下記の通り補正する。

「(iv) 上記ポリウレタンプレポリマーは、更に、分子量が400以下の脂肪族ポリオールの少なくとも1種及び分子量が400以下の脂環式ポリオールの少なくとも1種の一方又は両方の重合単位を含有しているが、但し、かかる脂環式ポリオールは、少なくとも1種のポリエステルポリオールの合成の際に反応剤として使用することにより及び/又はプレポリマーの合成の際に反応剤として(即ち、別個の成分として)使用することにより導入されたものであり、また、脂環式ポリオールは少なくとも1種のポリエステルポリオールの合成の際に反応剤として使用することによってのみ導入されたものであること」

(4) 同書第10頁第15行、第17行及び第27行の「及び/又は芳香族」を削除する。

- (5) 同書第10頁第17行及び第27行～第28行の「そのまま」を「反応剤として」と補正する。
- (6) 同書第14頁第25行の「及び/又は低分子量(<500)芳香族」を削除する。
- (7) 同書第11頁第8行、第20行及び第21行の「そのまま」を「反応剤として」と補正する。
- (8) 同書第11頁第10行～第11行及び第16行～第17行の「及び/又は低分子量(<500)芳香族」を削除する。
- (9) 同書第11頁第19行の「及び/又は芳香族」を削除する。
- (10) 同書第17頁第9行～第10行の「ポリオール、アミノアルコール、」を削除する。
- (11) 同書第17頁第10行の「芳香族」を削除する。
- (12) 同書第18頁第18行～第20行の「好ましくは、0.7 : 1～2.0 : 1、より好ましくは、」を削除する。

請求の範囲

1. (A) 水性分散体の形の末端イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーと

(B) 油性水素運搬延長剤

との反応生成物からなるポリウレタン重合体を含有する水性ポリウレタン重合体分散体であって、上記ポリウレタンプレポリマーは

- (i) 少なくとも1種の有機ポリイソシアネート

(ii) ダイマー級から誘導された重合単位を含有するポリエステルポリオールの少なくとも1種及び

(iii) 非イオン性及び/又はイオン性分散性基又は能にかかる分散性基に転化される基を提供するイソシアネート反応性化合物及び/又はジオシアネート化合物の少なくとも1種

からなる反応剤から形成されたものであり、そして、

(iv) 上記ポリウレタンプレポリマーは、更に、分子量が400以下の脂肪族ポリオールの少なくとも1種及び分子量が400以下の脂肪族ポリ醇の少なくとも1種の一方又は両方の重合単位を含有しているが、但し、かかる脂肪族ポリオールは、少なくとも1種のポリエステルポリオールの合成の際に反応剤として使用することにより及び/又はプレポリマーの合成の際に反応剤として使用することにより導入されたものであり、また、脂肪族ポリ醇は少なくとも1種のポリエステルポリオールの合成の際に反応剤として使用することによってのみ導入されたものであること、及び、前記油性水素運搬延長剤は、第1又は第2脂肪族、脂肪式、芳香族脂肪族又は脂肪族式ジアミン又はポリアミン又はヒドラジン又は置換ヒドラジンを含有するものであり、そして、前記油性水素運搬延長剤は、炭素数延長剤中の活性水素と末端イソシアネート基含有プレポリマー中のイソシアネート基との比が0.8:1～1.7:1になるような量で使用されることを特徴とする水性ポリウレタン重合体分散体。